

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-095853

(43)Date of publication of application : 03.04.2003

(51)Int.Cl.

A61K 7/00

A61K 7/42

A61K 7/48

(21)Application number : 2001-296210

(71)Applicant : KANEBO LTD

(22)Date of filing : 27.09.2001

(72)Inventor : HAYASE MOTOI

(54) SKIN CARE PREPARATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a skin care preparation having excellent preservation stability at high and room temperatures.

SOLUTION: This skin care preparation comprises (A) a carboxyvinyl polymer and/or an alkyl-modified carboxyvinyl polymer and (B) lipopeptides derived from a microorganism. In the skin care preparation, the amount of the formulated ingredient (A) is 0.01-2 mass% based on the total amount of the skin care preparation. The amount of the formulated ingredient (B) is 0.001-2 mass% based on the total amount of skin care preparation. The mass ratio (A):(B) of the ingredients (A) to (B) is (1:0.4) to (1:10).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-95853

(P2003-95853A)

(43)公開日 平成15年4月3日(2003.4.3)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
A 6 1 K 7/00		A 6 1 K 7/00	J 4 C 0 8 3
7/42		7/42	
7/48		7/48	

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2001-296210(P2001-296210)

(22)出願日 平成13年9月27日(2001.9.27)

(71)出願人 000000952

カネボウ株式会社

東京都墨田区墨田五丁目17番4号

(72)発明者 早瀬 基

神奈川県小田原市寿町5丁目3番28号 カ

ネボウ株式会社化粧品研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 皮膚外用剤

(57)【要約】

【目的】高温及び室温での保存安定性に優れた皮膚外用剤を提供する。

【構成】(A)カルボキシビニルポリマー及び／又はアルキル変性カルボキシビニルポリマー、並びに(B)微生物由来のリポペプチド類を含有する皮膚外用剤において、(A)成分の配合量が、皮膚外用剤の総量を基準として0.01~2質量%であり、(B)成分の配合量が、皮膚外用剤の総量を基準として0.001~2質量%であり、且つ(A)成分と(B)成分との質量比が、(A):(B)=1:0.4~1:10であることを特徴とする皮膚外用剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) カルボキシビニルポリマー及び／又はアルキル変性カルボキシビニルポリマー、並びに (B) 微生物由来のリポペプチド類を含有する皮膚外用剤において、(A) 成分の配合量が、皮膚外用剤の総量を基準として0.01～2質量%であり、(B) 成分の配合量が、皮膚外用剤の総量を基準として0.001～2質量%であり、且つ(A)成分と(B)成分との質量比が、(A) : (B) = 1 : 0.4～1 : 10であることを特徴とする皮膚外用剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は皮膚外用剤に関する。更に詳しくは、高温及び室温での保存安定性に優れた皮膚外用剤に関する。

【0002】

【従来の技術】カルボキシビニルポリマー及びアルキル変性カルボキシビニルポリマーは皮膚外用剤の汎用原料であり、ローション、乳液、ジェル、クリーム、クレンジング料等に多く用いられている。そしてカルボキシビニルポリマーやアルキル変性カルボキシビニルポリマーの溶液はpHが低く、且つ中性付近で増粘する性質を有するため、製品調製時にトリエタノールアミン、アルギニン、グルコサミン等の有機アミンによって中和されることが多い。

【0003】

【発明が解決しようとする問題点】しかしながら、有機アミンは高温で着色、変臭等を起こす場合がある上に、近年、共雑物の変異原性により有機アミンの種類によっては化粧品への配合が禁止されるものも出てきており、今後化粧品に配合することが好ましくない。ゆえに強く望まれているにもかかわらず、カルボキシビニルポリマー及び／又はアルキル変性カルボキシビニルポリマーを含有し、広い温度領域で保存安定性に優れた皮膚外用剤は得られていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】かかる事情に鑑み、本発明は、カルボキシビニルポリマー及び／又はアルキル変性カルボキシビニルポリマーを含有し、高温及び室温での保存安定性に優れた皮膚外用剤を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、種々検討の結果、上述の目的が、(A) カルボキシビニルポリマー及び／又はアルキル変性カルボキシビニルポリマー、並びに (B) 微生物由来のリポペプチド類を含有する皮膚外用剤において、(A) 成分の配合量が、皮膚外用剤の総量を基準として0.01～2質量%であり、(B) 成分の配合量が、皮膚外用剤の総量を基準として0.001～2質量%であり、且つ(A)成分と(B)成分との

質量比が、(A) : (B) = 1 : 0.4～1 : 10であることを特徴とする皮膚外用剤によって達成されることを見出し、本発明を完成した。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明の構成について詳説する。

【0007】本発明で用いられるカルボキシビニルポリマーは、中和することにより粘度が上昇するポリアクリル酸系高分子であり、市販されているものとしては、カーボポール940、カーボポール941、カーボポール980、カーボポール981 (以上、BF Goodrich社製)、シンタレンK、シンタレンL (以上、3Vシグマ社製) 等が挙げられ、これらを1種単独又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0008】また本発明で用いられるアルキル変性カルボキシビニルポリマーは、中和することにより粘度が上昇するポリアクリル酸系高分子であり、市販されているものとしては、ペミュレンTR-1、ペミュレンTR-2 (以上、BF Goodrich社製) 等が挙げられ、これらを1種単独又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0009】本発明で用いられる(A)カルボキシビニルポリマー及び／又はアルキル変性カルボキシビニルポリマーの配合量は、皮膚外用剤の総量を基準として、0.01～2質量% (以下、単に%と略す) であり、好ましくは0.05～0.5%である。配合量が0.01～2%の範囲外では、安定な皮膚外用剤を得ることができず、更に2%を超える配合量では、べたつき感の強い仕上がりとなる。

【0010】本発明で用いられる(B)微生物由来のリポペプチド類は、化粧品原料として公知の物質であり、特開2000-327591号公報に記載されているような、バチルス属微生物等原核生物に由来したリポペプチド化合物を使用することが好ましい。微生物由来のリポペプチド類としては、例えば、サーファクチン [Bioc hem. Bioph. Res. Commun., 31:488-494, (1968)]、プリパスタチン [J. Antibiot., Vol. 39, No. 6, 745-761, (1986)]、アースロファクチン [J. Bacteriol., Vol. 175, No. 20, 6459-6466, (1993)]、イチュリン [Biochemistry, Vol. 17, No. 19, 3992-3996, (1978)]、セラウェッチン [J. Bacteriol., Vol. 174, No. 6, 1769-1772, (1992)]、及びそれらの構成単位であるアミノ酸由来のカルボキシル基の金属塩 (ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属塩、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属塩等) や有機アンモニウム塩 (トリメチルアミン塩、トリエチルアミン塩、トリブチルアミン塩、モノエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩、リジン塩、アルギニン塩、コリン塩等) 等が挙げられ、サーファクチンナトリウム (商品名: アミノフェクト、昭和電工社製) を使用することが特に好まし

い。

【0011】また本発明で用いられる（B）微生物由来のリポペプチド類の配合量は、皮膚外用剤の総量を基準として、0.001～2%であり、好ましくは0.08～1%である。

【0012】更に本発明の皮膚外用剤は、（A）成分と（B）成分との質量比が、（A）：（B）＝1：0.4～1：1.0の範囲にあることを特徴とするが、該範囲内でのみ、保存安定性に優れた皮膚外用剤を得ることができる。

【0013】本発明の皮膚外用剤は、常法に従って製造することができる。また、本発明の皮膚外用剤は、化粧品、医薬部外品、指定医薬部外品、医薬品等に適用することができ、その使用形態としては、例えば、軟膏、クリーム、ローション、乳液、パック、化粧下地、メイクアップ料、マッサージ料、クレンジング料等が挙げられる。

【0014】尚、本発明の皮膚外用剤には上記の構成成分の他に、本発明の目的を達成する範囲で他の成分、例えば、デカメチルシクロペンタシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ジメチルポリシロキサン等のシリコン油、パラフィン、ワセリン等の炭化水素類、オリーブスクワラン、米スクワラン、米糠油、オリーブ油、大豆油、米胚芽油、ホホバ油、ヒマシ油、紅花油、ヒマワリ油、オリーブ油、マカデミアナッツ油等の植物油、ミツロウ、モクロウ、カルナバロウ等のロウ類、ミリスチン酸オクチルドデシル、パルミチン酸セチル等のエステル油、セタノール、ベヘニルアルコール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール等の高級アルコール類、コレステロール、フィトステロール等のステロール類、分岐脂肪酸コレステロールエステル、マカデミアナッツ油脂肪酸フィトステロールエステル等のステロール脂肪酸エステル類、ステアリン酸、ミリスチン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、イソ型長鎖脂肪酸、アンテイソ型長鎖脂肪酸等の高級脂肪酸、セチル硫酸ナトリウム、N-ステアロイル-L-グルタミン酸塩等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、多価アルコール脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、蔗糖脂肪酸エステル等の非イオン界面活性剤、テトラアルキルアンモニウム塩等の陽イオン界面活性剤、ベタイン型、スルホベタイン型、スルホアミノ酸型等の両性界面活性剤、レシチン、水素添加レシチン、リゾフォスファチジルコリン、セラミド、セラプロシド等の天然系界面活性剤、ポリエーテル変性シリコン、アミノ変性シリコン等のシリコン系界面活性剤、硬化油等の加工油類、トリイソステアリン酸グリセ

リル、トリ（カプリル・カプリン酸）グリセリル、2-エチルヘキサン酸グリセリル等のトリグリセリド、タール系色素、酸化鉄等の着色顔料、パラベン、フェノキシエタノール等の防腐剤、酸化チタン、酸化亜鉛等の顔料、ジブチルヒドロキシトルエン、デヒドロジクレオソール等の抗酸化剤、エタノール等の一級アルコール、塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、硫酸ナトリウム、硝酸カリウム、珪酸ナトリウム等の無機塩類、琥珀酸ナトリウム、アスパラギン酸ナトリウム等の有機酸塩類、塩酸エタノールアミン、硝酸アンモニウム、塩酸アルギニン、リン酸塩、クエン酸塩、酢酸塩、炭酸塩、トリスヒドロキシメチルアミノメタン塩酸塩、ジイソプロピルアミンジクロロ酢酸塩等の塩類、キサンタンガム、カラギーナン、ペクチン等の増粘剤、エデト酸等のキレート剤、水酸化カリウム等の中和剤、ジプロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコール、ソルビトール、マルチトール、ジグリセリン等の多価アルコール、乳酸等のヒドロキシ酸、ヒアルロン酸、コラーゲン、シルク蛋白等の生体高分子、乳酸菌、酵母等の培養生成物、カミツレ、センブリ、アロエ、モモ、カロット、スギナ、クワ、桃の葉、セージ、ビワ葉、キュウカンバー、セイヨウキズタ、ハイビスカス、ウコン、ローズマリー、オウゴン、チョウジ、フェンネル、プルーン、甘草等の植物エキス、セリン、スレオニン、N-メチルグリシン、N-メチル-L-セリン、アミノ酪酸、ヒドロキシアミノ酪酸等のアミノ酸類、ヒドロキシメトキシベンゾフェノンスルホン酸塩等の紫外線吸収剤、ビタミンA類、B類、C類、E類等のビタミン類、グリチルリチン酸塩、香料等を用いることができるがこれに限定されるものではない。

【0015】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。尚、配合量は全て質量%である。

【0016】実施例に記載の試験方法は下記の通りである。

【0017】＜ゲル形成試験＞試料調製直後の粘度上昇又はゲル形成の見られたものを○、見られなかったものを×で表した。

【0018】＜保存安定性試験＞試料をガラスビンに入れ、60℃の恒温槽及び室温にて1ヶ月保管し、室温に戻した後に、状態及び外観を観察し、両方又は片方に異常が認められる場合（着色、変臭等）を×、両方に異常が認められない場合を○で表した。

【0019】実施例1～6、比較例1～6（ジェル）表1記載の組成で下記の調製法に従いジェルを調製し、前記の試験を実施した。結果を表1に併せて示す。

【0020】（1）組成

【表1】

成分	実施例						比較例						
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7
カルボキシビニルポリマー	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	—	0.2	0.01	—	0.2	0.2	0.2	—
アルキル変性カルボキシビニルポリマー	—	—	—	—	—	0.2	—	—	—	—	—	—	0.2
サーファクテンナトリウム	0.08	0.2	0.4	1.0	2.0	1.0	0.04	1.0	1.0	—	—	—	—
トリエタノールアミン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0	—	1.0
グルコサミン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0	—
エタノール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
精製水	94.72	94.8	94.4	93.8	92.8	93.8	94.76	93.98	94.0	94.8	93.8	93.8	93.8
結果													
ゲル形成能	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	○	○	○
保存安定性	○	○	○	○	○	○	—	—	—	—	×	×	×

【0021】(2) 調製法

各成分を室温にて均一に溶解した後、混合攪拌し、次の10で容器に充填する。

【0022】(3) 結果

表1より明らかなように本発明に係るジェル(実施例1～6)は比較例1～7のジェルと比べて、優れたゲル形*

* 成能及び保存安定性を有する。

【0023】実施例7～9 (スキンクリーム)

下記組成及び調製法に従いスキンクリームを調製し、前記の試験を実施したところ、優れた保存安定性を示した。

【0024】

(単位：質量%)

実施例7 実施例8 実施例9

(a) 成分

ジオクチルシクロヘキサン	1.0	1.0	—
炭酸ジオクチル	—	—	1.0
フィトステロール	0.1	0.1	0.1
ベヘニルアルコール	2.0	2.0	2.0
サラシミツロウ	1.0	1.0	—
ミリスチン酸セチル	1.0	1.0	1.0
セスキオレイン酸ソルビタン	1.0	1.0	1.0
N-ステアロイルフィトスフィンゴシン	0.1	0.1	0.1
水素添加レシチン	0.1	0.1	0.1
植物スクワラン	5.0	5.0	5.0
ミリスチン酸オクチルドデシル	5.0	5.0	5.0
パルミチン酸レチニル	0.1	0.1	0.1

(b) 成分

サーファクテンナトリウム	0.1	1.0	0.1
1, 3-ブチレングリコール	5.0	10.0	5.0
濃グリセリン	5.0	5.0	5.0
パラオキシ安息香酸エステル	0.2	0.2	0.2
N-アセチルグルコサミン	0.1	0.1	0.1
アスコルビン酸リン酸エステルマグネシウム	0.2	0.2	0.2
γ-アミノ酪酸	0.1	0.1	0.1
N-ステアロイルグルタミン酸ナトリウム	0.2	0.2	0.2
アルキル変性カルボキシビニルポリマー	0.05	0.1	0.05
ニコチン酸アミド	0.1	0.1	0.1
ザルコシン	0.1	0.1	0.1
アスコルビン酸グルコシド	0.1	0.1	0.1
精製水	残量	残量	残量

【0025】(2) 調製法

(a) 成分及び(b)成分を各々80℃で溶解した後、混合、攪拌しつつ冷却する。30℃まで冷却し、次いで容器に充填する。

※ 【0026】実施例10～12 (ローション)

下記組成及び調製法に従いローションを調製し、前記の試験を実施したところ、優れた保存安定性を示した。

【0027】

(単位：質量%)

(1) 組成	実施例10	実施例11	実施例12
サーファクテンナトリウム	0.1	0.3	0.3

7	(5)		特開2003-95853 8
カルボキシビニルポリマー	0.1	0.1	0.1
1, 3-ブチレングリコール	5.0	—	5.0
ジプロピレングリコール	—	5.0	5.0
ラフィノース	1.0	1.0	1.0
エタノール	—	—	1.0
フェノキシエタノール	0.2	0.2	0.2
ペクチン	—	—	0.05
キサンタンガム	—	—	0.1
クエン酸ナトリウム	0.05	0.05	0.05
スギナ抽出液	0.1	0.1	0.1
ジイソプロピルアミンジクロロ酢酸	0.2	0.2	0.2
γ -アミノ- β -ヒドロキシ酪酸	0.2	0.2	0.2
ヒアルロン酸ナトリウム	0.001	0.001	0.001
グリチルリチン酸ジカリウム	0.2	0.2	0.2
クリタケエキス	0.05	0.05	0.05
デカルボキシカルノシン			
塩酸ナトリウム	0.05	0.05	0.05
香料	0.02	0.02	0.02
精製水	残量	残量	残量

【0028】(2) 調製法
各成分を室温にて均一に溶解した後、混合攪拌し、次いで容器に充填する。

20* 下記組成及び調製法に従い美容液を調製し、前記の試験を実施したところ、優れた保存安定性を示した。

【0030】

【0029】実施例13～15（美容液）

*

(1) 組成

(単位：質量%)

実施例13 実施例14 実施例15

(a) 成分

デカメチルシクロペンタシロキサン	10.0	10.0	10.0
イソステアリン酸イソステアリル	1.0	—	—
オリーブ油	—	1.0	—
マカデミアナッツ油	—	—	1.0
ユーカリ油	0.1	—	0.1
ヘキシルデカノール	1.0	0.1	—
ニコチン酸d1- α -トコフェロール	—	0.1	—
ポリオキシエチレン(60)硬化ヒマシ油	2.0	2.0	2.0
球状シリコン粉体*1	1.0	1.0	5.0

(b) 成分

サーファクチンナトリウム	0.1	1.0	0.1
1, 3-ブチレングリコール	5.0	10.0	5.0
ソルビトール液	3.0	3.0	3.0
ポリエチレングリコール4000	1.0	1.0	1.0
カルボキシビニルポリマー	0.2	0.2	0.2
糖セラミド*2	0.1	0.1	0.1
パラオキシ安息香酸エステル	0.2	0.2	0.2
メバロノラクトン	0.5	0.5	0.5
エデト酸二ナトリウム	0.02	0.02	0.02
水酸化カリウム	0.05	0.05	0.05
精製水	残量	残量	残量

【0031】・球状シリコン粉体*1 商品名：トスパール（東芝シリコン社製）

・糖セラミド*2 商品名：バイオセラミド（紀文フー
ドケミカル社製）

【0032】(2)調製法

(a)成分及び(b)成分を各々室温で溶解した後、混合攪拌し、次いで容器に充填する。

【0033】実施例16~18(スキンクリーム) *

(1)組成

(a)成分

共変性シリコン*3	
ポリオキシエチレン	
変性シリコン分散液*4	
スクワラン	
デカメチルシクロペンタシロキサン	
メチルポリシロキサン	
長鎖分岐脂肪酸コレステリル*5	
シリコンエラストマー分散液*6	

(b)成分

カルボキシビニルポリマー	
サーファクチンナトリウム	
塩化ナトリウム	
ジプロピレングリコール	
濃グリセリン	
ラフィノース	
パラオキシ安息香酸エステル	
甘草抽出物	
N-メチル-L-セリン	
精製水	

【0035】・共変性シリコン*3 商品名:ABI
L EM90(ゴールドシュミット社製)

・ポリオキシエチレン変性シリコン分散液*4 商品
名:シリコンBY22-008(東レ・ダウコーニング 30
社製)

・長鎖分岐脂肪酸コレステリル*5 商品名:YOF C
O C L E-NH(日本精化社製)

・シリコンエラストマー分散液*6 商品名:トレフ
イル(東レ・ダウコーニング社製) ※

(1)組成

(a)成分

ジオクチルエーテル	
共変性シリコン*3	
トリ2-エチルヘキサン酸グリセリル	
硬化油	
メチルフェニルポリシロキサン	
マカデミアナッツ脂肪酸フィトステリル	
パラメトキシ桂皮酸2-エチルヘキシル	
酸化チタン	
酸化亜鉛	

(b)成分

サーファクチンナトリウム	
カルボキシビニルポリマー	

*下記組成及び調製法に従いスキンクリームを調製し、前記の試験を実施したところ、優れた保存安定性を示した。

【0034】

(単位:質量%)

実施例16 実施例17 実施例18

2.0	2.0	2.0
—	2.0	2.0
—	—	10.0
15.0	20.0	10.0
5.0	2.0	3.0
—	—	3.0
5.0	2.0	—
0.1	0.1	0.1
1.0	1.0	1.0
1.0	1.0	1.0
5.0	5.0	5.0
5.0	5.0	5.0
1.0	1.0	1.0
0.3	0.3	0.3
0.1	0.1	0.1
0.5	0.5	0.5
残量	残量	残量

※【0036】(2)調製法

(a)成分及び(b)成分を各々60℃で溶解した後、混合、攪拌しつつ冷却する。30℃まで冷却し、次いで容器に充填する。

【0037】実施例19~21(サンスクリーン)

下記組成及び調製法に従いサンスクリーンを調製し、前記の試験を実施したところ、優れた保存安定性を示した。

【0038】

(単位:質量%)

実施例19 実施例20 実施例21

22.0	15.0	10.0
2.0	2.0	2.0
—	—	5.0
—	—	0.1
—	3.0	—
—	—	2.0
—	7.0	7.0
5.0	—	4.0
5.0	—	5.0
1.0	1.0	1.0
0.2	0.2	—

(7)

特開2003-95853

11

12

アルキル変性カルボキシビニルポリマー	0.05	0.05	0.1
塩化マグネシウム	0.05	0.05	0.05
1, 3-ブチレングリコール	5.0	5.0	5.0
フェノキシエタノール	0.3	0.3	0.3
ハイビスカスエキス	1.0	1.0	1.0
アロエ抽出物	0.1	0.1	0.1
オウバクエキス	0.5	0.5	0.5
酵母抽出液	1.0	1.0	1.0
精製水	残量	残量	残量

【0039】・共変性シリコーン*3 商品名:ABI 10* た場合にも、皮膚に発赤、炎症、その他副作用と考えられる症状は発現せず、本発明に係る皮膚外用剤は安全性にも優れることが明らかであった。

【0040】(2)調製法

(a)成分及び(b)成分を各々80℃で溶解した後、混合、攪拌しつつ冷却する。30℃まで冷却し、次いで容器に充填する。

【0041】尚、いずれの実施例の皮膚外用剤を使用し*

【0042】

【発明の効果】以上記載のごとく、本発明が、高温及び室温での保存安定性に優れた皮膚外用剤を提供することは明らかである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4C083 AA032 AA082 AA112 AB032
 AB242 AB332 AC022 AC072
 AC122 AC172 AC232 AC302
 AC332 AC342 AC432 AC442
 AC472 AC482 AC532 AC582
 AC622 AC662 AC842 AC852
 AD042 AD091 AD092 AD112
 AD152 AD162 AD172 AD192
 AD212 AD332 AD352 AD411
 AD412 AD492 AD532 AD572
 AD622 AD642 AD662 CC04
 CC05 CC19 DD27 DD32 EE01